

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-054790

(43)Date of publication of application : 23.02.1990

(51)Int.Cl.

C25B 1/00

(21)Application number : 63-204997

(71)Applicant : FURUYA CHOICHI

(22)Date of filing : 18.08.1988

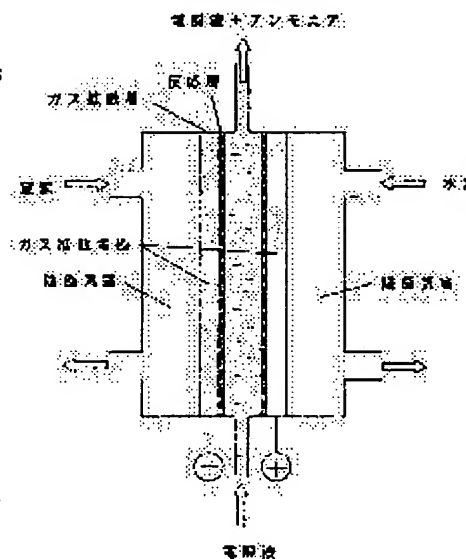
(72)Inventor : FURUYA CHOICHI

(54) METHOD AND APPARATUS FOR ELECTROLYTICALLY SYNTHESIZING AMMONIA

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently and electrolytically synthesize ammonia by arranging the cathode and anode consisting of opposite reactive layers and gas diffusion layers, respectively, feeding an electrolytic soln. under pressure into the space between the reactive layers and separately feeding nitrogen and hydrogen to the gas diffusion layers.

CONSTITUTION: Gas diffusion electrodes each obtd. by joining a reactive layer supporting a catalyst to a gas diffusion layer having hydrophobic pores are used as the cathode and anode. The proper catalyst for the anode is platinum and that for the cathode is a metallophthalocyanine complex or fine metal particles. The electrodes are arranged so that the reactive layers confront each other and an aq. electrolyte soln. as an electrolytic soln. is fed into the space between the reactive layers. In the above-mentioned apparatus for electrolytically synthesizing ammonia, the electrolytic soln. is fed under a prescribed pressure and electrolysis is carried out while feeding nitrogen into the cathode gas chamber and hydrogen into the anode gas chamber. Ammonia can be electrolytically synthesized and drawn out together with the electrolytic soln.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

DERWENT-ACC-NO: 1990-103708

DERWENT-WEEK: 199014

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electrolytic synthesis of ammonia -
involves effecting electrolysis supplying hydrogen gas
to gas chamber of anode made of gas diffusion electrode

PATENT-ASSIGNEE: FURUYA C[FURUI]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0204997 (August 18, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 02054790 A		February 23, 1990	N/A
005	N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 02054790A	N/A	
1988JP-0204997	August 18, 1988	

INT-CL (IPC): C25B001/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02054790A

BASIC-ABSTRACT:

Claimed is a process which comprises electrolytic redn. of N₂ by supplying N₂ to the gas chamber of the cathode made of a gas-diffusion electrode.

Also claimed is electrolytic synthesis of ammonia, which comprises effecting electrolysis supplying H₂ to the gas chamber of the anode made of a gas-diffusion electrode.

Also claimed is a cathode electrode comprising a gas-diffusion layer comprising

fine grains of water-repellant carbon grains and fluororesins such as polytetrafluoroethylene, and a reaction layer bonded thereto, comprising fine grains of hydrophobic carbon carrying a catalyst or fine-grained catalyst, fine grains of water-repellant carbon, and a fluororesin.

Further claimed is an electrolytic cell comprising an anode and a cathode both made of a gas-diffusion electrode and a supply inlet and an outlet for the electrolytic soln. N₂ and H₂ where, the liq. press. of the electrolytic soln. is maintained higher than those of H₂ and N₂ gas pressure during the electrolysis.

TITLE-TERMS: ELECTROLYTIC SYNTHESIS AMMONIA EFFECT
ELECTROLYTIC SUPPLY HYDROGEN
GAS GAS CHAMBER ANODE MADE GAS DIFFUSION
ELECTRODE

DERWENT-CLASS: E35 J03

CPI-CODES: E11-N; E32-A01; J03-B; N06;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

C500 C730 C800 C801 C802 C804 C806 C807 M411 M424

M720 M903 M904 M910 N120 N309 N361 N441

Specific Compounds

01713P

Registry Numbers

1327U 0502U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1532S; 1713P ; 1738S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-045780

⑫ 公開特許公報(A)

平2-54790

⑤Int. Cl.⁵
C 25 B 1/00識別記号 庁内整理番号
6686-4K

⑬公開 平成2年(1990)2月23日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭発明の名称 アンモニアの電解合成方法および装置

⑯特 願 昭63-204997

⑰出 願 昭63(1988)8月18日

⑱発 明 者 古 屋 長 一 山梨県甲府市大手2丁目4番3-31

⑲出 願 人 古 屋 長 一 山梨県甲府市大手2丁目4番3-31

日 月 年 氏 名

1. 発明の名称

アンモニアの電解合成方法および装置

2. 特許請求の範囲

(1). 陰極がガス拡散電極から成り、陰極の電極気室に窒素を供給し、窒素を電解還元することでアンモニアを合成することを特徴とするアンモニアの合成方法。

(2). アンモニアの電解合成において、ガス拡散電極から成る陽極の電極気室に水を供給しながら電解することを特徴とする電解方法。

(3). 疎水性カーボン微粒子とポリテトラフロロエチレン等の弗素樹脂とから成るガス拡散層に触媒が担持された親水性カーボン微粒子または触媒微粒子、疎水性カーボン微粒子及び弗素樹脂とからなる反応層が接合されてなることを特徴とする特許請求の範囲1に示した陰極用電極。

(4). 陰極及び陽極がガス拡散電極から成り、電解液、窒素及び水の供給口と排出口とを有する電解槽で、電解液圧は窒素及び水の気体圧よ

り高く保ち電解することを特徴とする電解装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は窒素の電解還元によるアンモニア合成の方法及び装置に関する。

〔従来の技術〕

従来、アンモニア合成は高温、高圧で化学反応をさせるハーバー法が工業的に行なわれ、電解合成は行なわれていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

アンモニアの電解プロセスが実現困難である理由は、電極では電解還元反応が起こる反応場は二次元であるためアンモニアの生成量を大きくする事が困難である。電極を多孔質として表面積を増加させても反応物である窒素は気体であるため電解液に滴たされた多孔質内へ供給されず、その効果はない。触媒としての金属錯体等は従来の電極では有効に使用出来ず、触媒的な問題があった。陽極反応が酸素発生反応であるため電解電圧が高く多くの電力を消費する。

〔発明の目的〕

本発明の目的は電解プロセスでアンモニア合成が可能な電解方法及び装置を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

窒素を電解還元できる触媒の性能を発揮できる構造を持つガス拡散電極を陰極とし、陰極気室に窒素を流し窒素の供給能力を向上させ、陽極にガス拡散電極を使用し、陽極気室に水を供給しながら電解できるようにした。

〔作用〕

ガス拡散電極を陰極としたので触媒の担持が容易で活性な反応場が著しく増大すると共に窒素の供給が容易になりアンモニアの生成速度が増大した。陽極もガス拡散電極とし水系で復極したので生成アンモニアの分解がなく隔膜が不用になった。その結果コンパクトで電解電力の消費が少ないアンモニア電解合成装置が可能となった。

〔発明の詳細な説明〕

窒素を電解還元する陰極として、疎水性カーボン微粒子とポリテトラフルオロエチレン等の弗素

止される。例えば膜の片側に 20 kg/cm^2 の水圧をかけても他方に水は漏れないけれども窒素は容易に反応層に供給される。電解液を両極の気体の圧力より高くしておけば窒素ガスの供給圧力を 5 kg/cm^2 以上にできる。また陰極と陽極の差圧があっても電解可能である。このため操業が容易となった。

陽極が通常の電極では酸素が発生するので生成アンモニアの陽極分解を防ぐために隔膜が必要である。隔膜があると抵抗成分が大きくなり電解電圧の上昇をきたす。本発明では陽極もガス拡散電極とし、水素ガスを供給したので生成したアンモニアは隔膜が無くても酸化分解を受けない。そのため酸素発生電極より浴電圧が 2 V 以上低下した。

さらに陰極で窒素の還元反応に使われずに発生した水素はガス拡散電極から成る陽極で酸化消費すること復極用水素の消費量を低減できる。

また、水素が陰極から発生すると通常の板状電極では電解液中に水素気泡が発生するがガス拡散電極では電極背面から取り出すことができバブル

樹脂とから成るガス拡散層に触媒が担持された親水性カーボン微粒子または触媒微粒子、疎水性カーボン微粒子及び弗素樹脂とからなる反応層を接合してガス拡散電極を作成した。

反応層は触媒が担持された親水性カーボン微粒子または触媒微粒子と弗素樹脂から成る親水部と疎水性カーボン微粒子とポリテトラフルオロエチレン等の弗素樹脂とから成る疎水部とが微細に混合されている。触媒を含む親水部は電解液が浸透しており、疎水部は反応物の窒素が透過できるので電解液に濡れた触媒の近傍に窒素ガスが存在できる構造となるため電極反応に関与する電極表面積は見かけの 500 倍以上となる。そのため反応速度が著しく増加する。また、そのとき必要な窒素ガスの供給は疎水部の細孔を通して十分に行なわれる。

ガス拡散層は疎水性カーボン微粒子とポリテトラフルオロエチレン等の弗素樹脂と作られており、空孔率は 60% 以上で疎水性細孔から成る。そのため気体は容易に透過できるが電解液の透過は阻

エフェクトがなくなる。また水素をガス拡散電極から成る陽極で酸化消費するので酸素ガスが電解液に気泡として放出されないのでバブルエフェクトがなくなる。そのため電解液抵抗が低く、エネルギー消費の少ないアンモニア合成装置となる。

〔実施例〕

従来の電解槽は第1図に示すように板状の鉄陰極、白金陽極とし陰、陽極室の間に隔膜を挿入した構造である。電解液として Na_2SO_4 溶液を使用し、窒素を気泡として供給し電解電圧 5.2 V で電解した。陽極では酸素が発生し、陰極からは水素が発生した。電解液の温度は急激に上昇し冷却しなければ電解を続けることは困難であった。陰極室の電解液をネスラー試薬で分析したがアンモニアは検出できなかった。

本発明を適用した電解装置を第2図によって説明すると、電解槽は縦 120 mm 、横 120 mm 、奥行き 30 mm 陰極、陽極とも 120 mm 角のガス拡散電極、陰極と陽極の間に 2 mm の電解液室、陽極と陰極の気室にはそれぞれ窒素と水素の供給口と排出口が接続さ

れている。この電解槽を積層すれば大型化が容易である。

次に上記構成の電解装置を用いる本発明の電解方法を説明する。電解液室には Na_2SO_4 溶液がポンプで供給される。それぞれの気室に窒素と水素を供給し、電極に通電すると生成アンモニアは電解液室中に溶解する。

陰極の触媒として鉄フタロシアニンを疎水性カーボンに担持したガス拡散電極を使用した場合、電解電圧2.0V、電流密度 $0.53\text{A}/\text{cm}^2$ 、電流効率は5から8%であった。触媒としてはニッケル、亜鉛、鉛等のフタロシアニン、鉄、ニッケル、亜鉛、鉛の等の金属を親水性カーボンブラックに担持したもの、および鉄、ニッケル、亜鉛、鉛の等の金属微粒子を使用できる。

使用したガス拡散電極は疎水性カーボン微粒子としてアセチレンブラックとポリテトラフルオエチレンディスパーションとの混合物を溶剤ナフサと共にロール機でシートとしたものに、反応層部分として親水性カーボンブラック、疎水性

カーボンブラック及びポリテトラフルオエチレンディスパーションとの混合物を溶剤ナフサと共にシートとし 0.7mm 程度にし、 280°C で2時間加熱処理、 380°C で $600\text{kg}/\text{cm}^2$ でホットプレスする。電極触媒として陰極は反応層に鉄フタロシアニンを $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 、陽極は反応層に白金を $0.56\text{mg}/\text{cm}^2$ 担持する事でそれぞれ得られる。

[発明の効果]

以上の説明で判るように本発明によれば電極をガス拡散電極で構成し、金属錯体を反応層に担持したガス拡散電極を陰極としたので活性な反応場が著しく増大すると共に窒素の供給が容易になり実用的な反応速度となった。

本発明では陽極もガス拡散電極とし、水素ガスを供給したので生成したアンモニアは隔膜が無くても酸化分解を受けない。そのため酸素発生電極より浴電圧が2V以上低下した。

さらに陰極で窒素の還元反応に使われずに発生した水素はガス拡散電極から成る陽極で酸化消費すること復極用水素の消費量を低減できる。

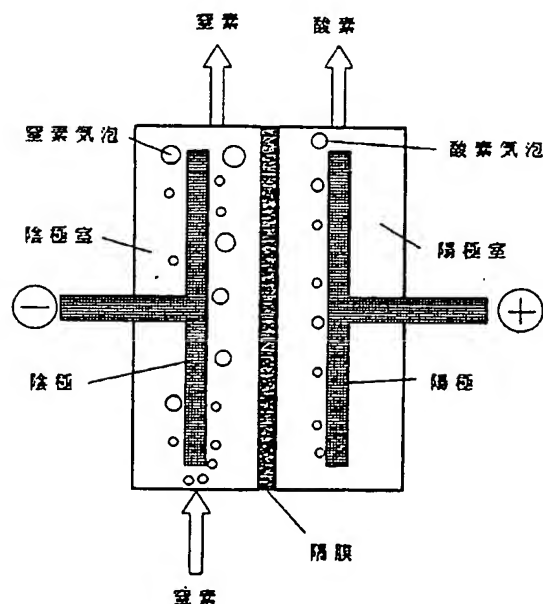
また、水素が陰極から発生すると通常の板状電極では電解液中に水素気泡が発生するがガス拡散電極では電極背面から取り出すことが出来、また水素をガス拡散電極から成る陽極で酸化消費するので酸素ガスが電解液に気泡として放出されない。そのため電解液抵抗が低く、高電流密度で操業できるようになりエネルギー消費の少ないアンモニア合成装置となり、アンモニア合成プロセスとして重要である。

4. 図面の簡単な説明

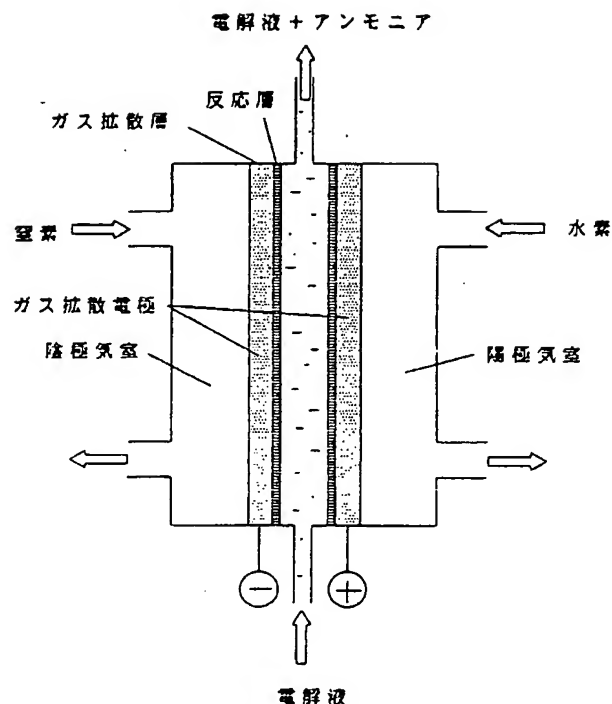
第1図は従来の電解装置でアンモニアを合成する場合の構成図。第2図は本発明のアンモニア合成装置の構成図。

特許出願人 古屋長一

第1図



第2図



平成1年10月13日

特許庁長官殿



1. 事件の表示

昭和63年特許願第204997号

2. 発明の名称

アンモニアの電解合成方法および装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

④400 電話0552(53)9752

住所 山梨県甲府市大手二丁目4番3-31

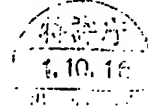
氏名 古屋 長一 印

4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第1頁の特許請求の範囲を別紙の通り補正する。



(2) 同第4頁第10行目の「物」を「ガスとして」に補正する。

(3) 同第4頁第18行目の「と」を「で」に補正する。

(4) 同第5頁第2行目の「窒素」の後に「ガス」を挿入する。

(5) 同第5頁第5行目の「以上にできる。」の後に「尚、陽極としてのガス拡散電極も同様に作成されるため、同様の性能を有するものである。」を挿入する。

(6) 同第5頁第16～17行目の「ガス拡散電極から成る陽極で酸化消費すること復極用水素の消費量を低減できる。」を「陰極のガス拡散層を透過して陰極気室に排出されるが、該陰極気室の排出口から水素を取り出してこれを陽極気室の水素供給口に供給することで陽極で酸化消費することができるため、復極用水素の消費量を低減できるものである。」に補正する。

(7) 同第6頁第5行目の「アンモニア」の後に「電解」を挿入する。

(8) 同第6頁第7行目の「実施例」を「従来例」に補正する。

(9) 同第6頁第15行目と第16行目の間に「〔実施例〕」を挿入する。

(10) 同第7頁第1～2行目の「この電解槽……容易である。」を削除する。

(11) 同第7頁第4行目の「電解液室には」の後に「1Mの」を挿入する。

(12) 同第7頁第5～6行目の「と水素を供給し、」を「供給量を ℓ /分 (ガス圧 g/cm^2) と水素供給量を ℓ /分 (ガス圧 g/cm^2) とし、」に補正する。

(13) 同第7頁第11～15行目の「触媒としては……使用できる。」を削除する。

(14) 第8頁第7行目と第8行目の間に「尚、実施例で用いた電解装置の電解槽を積層すれば大型化が容易にできるものである。触媒としてはニッケル、亜鉛、鉛等のフクロシアニン、鉄、ニッケル、亜鉛、鉛等の金属を親水性カーボンブラックに担持したもの、および鉄、ニッケル、亜鉛、鉛

等の金属微粒子を使用できる。」を挿入する。

(15) 同第8頁第19行目を「した水素は陰極のガス拡散層を透過して陰極気室に排出されるが、該陰極気室の排出口から水素を取り出してこれを陽極気室の水素供給口に供給することで陽極で酸化消費することができるため、復極用水素の消費量を低減できるものである。」に補正する。

(16) 同第9頁第8行目の「合成装置」の前に「電解」を挿入する。

2. 特許請求の範囲

(1) 陰極および陽極が触媒を担持して成る反応層と疎水性の細孔を有するガス拡散層を接合した構造のガス拡散電極から成り、該それぞれのガス拡散電極の反応層側を対向させ電解液を保持する空間とし、該それぞれのガス拡散電極のガス拡散層側に窒素または水素を供給するための供給口と排出するための排出口を有する陰極気室と陽極気室が設けられ、前記電解液を供給するための供給口と排出するための排出口を有し、該電解液を所望の圧力に加圧することを可能とした構造のアンモニアの電解合成装置。

(2) 前記ガス拡散電極に担持された触媒が、陽極に白金、陰極に金属フタロシアニン錯体または金属微粒子である請求項1に記載のアンモニアの電解合成装置。

(3) 前記アンモニア電解合成装置により、電解液として電解質の水溶液を供給し、陰極気室に窒素を供給しながら電解することを特徴とするアンモニアの電解合成方法。

(4) 前記陽極気室に水素を供給しながら電解することを特徴とする請求項3に記載のアンモニアの電解合成方法。